

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-530260

(P2002-530260A)

(43) 公表日 平成14年9月17日 (2002.9.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-583813(P2000-583813)	(71) 出願人	エフエムシー・コーポレーション アメリカ合衆国、19103 ペンシルヴェニア、フィラデルフィア、マーケット・ストリート 1735
(86) (22) 出願日	平成11年11月19日 (1999.11.19)	(72) 発明者	ガオ, ユアン アメリカ合衆国、07712 ニュー・ジャージー、オーシャン、オールドリン・ロード 2139、アパートメント 3 ビー
(85) 翻訳文提出日	平成13年5月21日 (2001.5.21)	(72) 発明者	ヤコブレヴァ, マリーナ アメリカ合衆国、28054 ノース・キャロライナ、ガストニア、ハドソン・プールヴァード 1993 ジー
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 9 / 2 7 5 1 1	(74) 代理人	弁理士 奥山 尚一 (外 2 名)
(87) 国際公開番号	W O 0 0 / 3 0 9 7 7		
(87) 国際公開日	平成12年6月2日 (2000.6.2)		
(31) 優先権主張番号	6 0 / 1 0 9 , 4 1 5		
(32) 優先日	平成10年11月20日 (1998.11.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

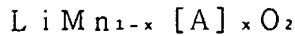
(54) 【発明の名称】 多重ドーピングしたリチウムマンガ酸化物化合物及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、式 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ のリチウムマンガ酸化物化合物を含む。式中、 $0 < x < 0.5$ であり、 $[\text{A}]$ は 2 以上のドーパントの組み合わせであり、ドーパントの組み合わせ $[\text{A}]$ の平均酸化状態 N は、 $+2.8 \leq N \leq +3.2$ である。また、本発明は、これらのリチウムマンガ酸化物化合物を正極材料として使用するリチウム二次電池又はリチウムイオン二次電池も含む。更には、本発明は、これらのリチウムマンガ酸化物化合物の製造方法を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式



(式中、 $0 < x < 0.5$ であり、 $[\text{A}]$ は2以上のドーパントの組み合わせであり、該ドーパントの組み合わせ $[\text{A}]$ の平均酸化状態 N は $+2.8 \leq N \leq +3.2$ である。)

の化合物。

【請求項2】 上記 x が、 $0 < x \leq 0.4$ である請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 上記ドーパント $[\text{A}]$ の少なくとも一つが、 Ti 又は Zr である請求項1又は請求項2に記載の化合物。

【請求項4】 $x = a$ であり、 $[\text{A}]_x$ が $\text{A}^1_{a/2}\text{A}^2_{a/2}$ であり、 A^1 が Ti 、 Zr 又はこれらの組み合わせであり、 A^2 が Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、 Ba 又はこれらの組み合わせである請求項1又は請求項2に記載の化合物。

【請求項5】 上記 A^1 が、 Ti である請求項4に記載の化合物。

【請求項6】 上記 A^2 が、 Mg である請求項4又は請求項5に記載の化合物。

【請求項7】 上記 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ が、式 $\text{LiMn}_{1-b}\text{Ni}_c\text{A}^0_d\text{A}^1_e\text{A}^2_f\text{O}_2$ (式中、 A^0 は Cr 、 Co 又はこれらの組み合わせであり、 A^1 は Ti 、 Zr 又はこれらの組み合わせであり、 A^2 は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、 Ba 又はこれらの組み合わせであり、 $b = c + d + e + f$ であり、 $0.1 \leq b < 0.5$ であり、 $0.1 \leq c \leq 0.3$ であり、 $0 \leq d \leq 0.4$ であり、 $0 \leq e \leq 0.2$ であり、 $0 \leq f \leq 0.2$ である。)を有する請求項1に記載の化合物。

【請求項8】 上記 b が $0.1 \leq b \leq 0.4$ であり、上記 d が $0 \leq d < 0.4$ である請求項7に記載の化合物。

【請求項9】 上記 A^0 が Cr であり、上記 A^1 が Ti であり、上記 A^2 が Mg である請求項7又は請求項8に記載の化合物。

【請求項10】 上記 N が、約 $+3.0$ である請求項1～9のいずれかに記載の化合物。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の化合物を正極材料とし

て含むリチウム二次電池又はリチウムイオン二次電池。

【請求項12】 式 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ (式中、 $0 < x < 0.5$ であり、 $[\text{A}]$ は2以上のドーパントの組み合わせであり、該ドーパントの組み合わせ $[\text{A}]$ の平均酸化状態 N は $+2.8 \leq N \leq +3.2$ である。) を持つ化合物の製造方法であって、該方法が、式 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ (式中、 $0 < x < 0.5$ であり、 $[\text{A}]$ は2以上のドーパントの組み合わせであり、該ドーパントの組み合わせ $[\text{A}]$ の平均酸化状態 N は $+2.8 \leq N \leq +3.2$ である。) に対応する量でリチウム、マンガン及び $[\text{A}]$ を含む原料化合物を一緒に混合するステップと、次に、原料化合物の混合物を 700°C を超える温度で焼成するステップとを含む、式 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ を持つ化合物の製造方法。

【請求項13】 上記焼成ステップが、上記混合物を $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成することを含む請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、充電型リチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池で使用するリチウムマンガン酸化物とリチウムマンガン酸化物の製造方法とに関する。

【0002】

(発明の背景)

充電型リチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池は、現在、携帯用電子機器用途に使用され、また排出物のない動力輸送手段の潜在的な長期候補である。現在、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、及び LiMn_2O_4 は、リチウム電池及びリチウムイオン電池での使用における最も魅力的なカソード（正極材料）であると考えられている。 LiNiO_2 及び LiCoO_2 は、両方とも約 275mAh/g の高理論容量を有する。しかしながら、実用上にはこれらの化合物の100%の容量を得ることはできず、約 $140-150\text{mAh/g}$ しか利用することができない。 LiNiO_2 及び LiCoO_2 から更にリチウムを取り出すと、これらの化合物のサイクル性が更に減少し、酸化物の発熱分解が起きる。この分解は高温で酸素を放出させ、安全性への障害となる。特に、 LiNiO_2 は、低い温度で LiCoO_2 よりも鋭い発熱反応を示すために、特に安全性上の懸念を引き起こす。これらの問題に加えて、コバルトとニッケルは両方とも比較的高価であり、これらの化合物を使用するコストを増加させる。

【0003】

LiMn_2O_4 は安価であり、過充電時に比較的安全であると考えられるために、 LiNiO_2 及び LiCoO_2 の望ましい代替品であるとしばしば考えられる。特に、 LiMn_2O_4 は、過充電した場合、アノードに電着する取り出し可能なリチウムを一般的に持たない。更に、充電部材の末端の MnO_2 は、 LiCoO_2 及び LiNiO_2 の充電部材の末端の CoO_2 及び NiO_2 よりも安定であると考えられている。それにも拘らず、 LiMn_2O_4 の理論容量は 148mAh/g に過ぎず、通常、約 $115-120\text{mAh/g}$ を越えないものが良好なサイクル性で得ることができる。

【0004】

LiMnO_2 は、大きな理論容量 (280 mA h/g) を持つために、以前には正極材料としての使用に大きな関心を持たれていた。更には、 LiMnO_2 は、充電部材の安定な末端 (MnO_2) を有し、製造するのに比較的安価な化合物である。通常、 LiMnO_2 は斜方晶系の形で存在する。充電型リチウム又はリチウムイオン電池においてサイクルした場合、この斜方晶形は、4 Vのプラトー（立方相）と3 Vのプラトー（正方晶系の歪んだスピネル相）を持つスピネル形に転換する。しかしながら、残念なことには、このスピネル形は、両方のプラトーを通してサイクルする場合、容量を迅速に失う。それゆえ、この形は、リチウム電池及びリチウムイオン電池においてさほどの有用性を見出さなかった。

【0005】

リチウム電池及びリチウムイオン電池に好適である LiMnO_2 化合物を提供するために、 LiCoO_2 及び LiNiO_2 の層状構造に類似した層状結晶構造の LiMnO_2 を生成させる試みが行われた。例えば、 LiCoO_2 と同じ層状のカチオン分布を持つ LiMnO_2 相がイオン交換により作られた。A. Armstrong及びP. G. Bruce, *Nature*, 381, 499 (1996) を参照されたい。この層状相の結晶性構造は、Jahn Teller効果のために単斜方晶系である。しかしながら、この材料の安定性は劣り、容量は数十回のサイクル内に減退する。

【0006】

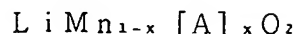
最近、Jangらは、単斜方晶系の結晶構造を持ち、900℃を超える温度での固相反応で製造される層状化合物の $\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ を報告した。Y. Jangら、*Electrochemical and Solid-State Letters*, 1, 13 (1998) を参照されたい。Yangらにより作製されたアルミニウムドーピングした材料は、層状 LiMnO_2 よりも良好なサイクル性を持つことが示され、20サイクルを超えて維持することが可能であった。しかしながら、この材料の可逆容量は、理論容量のはるか下の 110 mA h/g に過ぎない。更には、たった数サイクル後には、この材料は、3 V及び4 Vで分離したプラトーを持ちスピネル形に転換し、サイクルにより急速に容量を失

う。

【0007】

(発明の要約)

本発明は、式



のリチウムマンガン酸化物化合物を含む。式中、 $0 < x < 0.5$ であり、 $[\text{A}]$ は2以上のドーパントの組み合わせであり、そしてドーパントの組み合わせ $[\text{A}]$ の平均酸化状態 N は $+2.8 \leq N \leq +3.2$ である。これらの化合物に対しては、 N は、好ましくは約 $+3.0$ であり、 $0 < x \leq 0.4$ である。好ましくは、ドーパントの少なくとも一つは、チタン又はジルコニウムである。

【0008】

本発明の一つの実施形態においては、 $x = a$ であり、 $[\text{A}]_x$ は $\text{A}^1_{a/2}\text{A}^2_{a/2}$ である。この実施形態によれば、 A^1 は Ti 、 Zr 、又はこれらの組み合わせであり、 A^2 は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、 Ba 、又はこれらの組み合わせである。更に好ましくは、 A^1 は Ti であり、 A^2 は Mg であり、そして、 $0 < a \leq 0.4$ である。

【0009】

本発明の第2の実施形態においては、本発明のリチウムマンガン酸化物化合物は、式 $\text{LiMn}_{1-b}\text{Ni}_c\text{A}^0_d\text{A}^1_e\text{A}^2_f\text{O}_2$ を有する。式中、 A^0 は Cr 、 Co 、又はこれらの組み合わせであり、 A^1 は Ti 、 Zr 、又はこれらの組み合わせであり、 A^2 は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、 Ba 、又はこれらの組み合わせであり、 $b = c + d + e + f$ であり、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ であり、 $0.1 \leq c \leq 0.3$ であり、 $0 \leq d \leq 0.4$ であり、 $0 \leq e \leq 0.2$ であり、 $0 \leq f \leq 0.2$ であり、そして、ドーパントの組み合わせ $[\text{Ni}, \text{A}^0, \text{A}^1, \text{A}^2]$ の平均酸化状態 N は、 $+2.8 \leq N \leq +3.2$ である。好ましくは、この実施形態においては、 A^0 は Cr であり、 A^1 は Ti であり、 A^2 は Mg であり、そして N は約 $+3.0$ である。

【0010】

本発明は、また、上記のリチウムマンガン化合物を正極材料として含むリチウ

ム二次電池及びリチウムイオン二次電池も含む。加えて、本発明は、式 $\text{Li}_{1-z}\text{Mn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq z \leq 1$) を持つ本発明のリチウムマンガン酸化物化合物の脱リチウム形を含む。

【0011】

本発明は、更に式 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ を持つリチウムマンガン化合物の製造方法を含む。式中、 $0 < x \leq 0.5$ であり、 $[\text{A}]$ は2以上のドーパントの組み合わせであり、そしてドーパントの組み合わせ $[\text{A}]$ の平均酸化状態 N は $+2.8 \leq N \leq +3.2$ である。本発明の方法は、式 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ に対応する量でリチウム、マンガン、及び $[\text{A}]$ を含む原料化合物を一緒に混合することによりこれらの化合物を形成する。式中、 $0 < x \leq 0.5$ であり、 $[\text{A}]$ は2以上のドーパントの組み合わせであり、そしてドーパントの組み合わせ $[\text{A}]$ の平均酸化状態 N は $+2.8 \leq N \leq +3.2$ である。次に、原料化合物の混合物は、 700°C を超える温度、好ましくは $800 \sim 1,000^\circ\text{C}$ で焼成（加熱）されて、 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 化合物を生成する。

【0012】

本発明のこれら及び他の特徴と利点は、本発明の好ましい及び代替の実施形態を説明する次の詳細な説明を考慮すれば当業者にはもっと容易に明白になるであろう。

【0013】

(好ましい実施形態の詳細な説明)

次の詳細な説明においては、本発明の実施を可能にするために、好ましい実施形態が詳細に説明される。本発明は、これらの特定な好ましい実施形態を参照して説明されているが、本発明がこれらの好ましい実施形態に限定されないことは理解されるであろう。それどころか、次の詳細な説明を考慮すれば明白になるように、本発明は、多数の代替物、変形物及び同等物を含む。

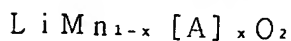
【0014】

本発明は、多重ドーパントを使用して、 LiMnO_2 のサイクル安定性を改善することに関する。本発明の化合物は、実質的に単一の相の層状構造を有し、ある量の単斜方晶系の歪みを含んでもよい。粉末X線回折又はいかなる他の好適な

方法によっても、これらの化合物の構造を測定することができる。

【0015】

本発明の化合物は、式



により表され得る。式中、 $0 < x < 0.5$ であり、 $[\text{A}]$ は2以上のドーパントの組み合わせであり、そしてドーパントの組み合わせ $[\text{A}]$ の平均酸化状態 N は $+2.8 \leq N \leq +3.2$ である。好ましくは、平均酸化状態は約 $+3.0$ である。当業者によれば容易に理解されるように、平均酸化状態 N は、使用されるドーパントのモル量と使用されるドーパントの原子価に基づく。例えば、ドーパントがモル基準で40%の Ti^{4+} と60%の Mg^{2+} である場合には、ドーパント $[\text{A}]$ の平均酸化状態 N は、 $(0.4)(+4) + (0.6)(+2) = +2.8$ である。

【0016】

リチウムマンガン酸化物化合物 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ 中のマンガン含量は、 0.5 より大きいこと、すなわち、 $0 < x < 0.5$ であることが本発明によれば重要である。好ましくは、マンガン含量は 0.6 以上、すなわち、 $0 < x \leq 0.4$ である。本発明の化合物に対しては、 0.5 より大きい、好ましくは、 0.6 以上のマンガン含量は、良好な安全性能を持つ化合物を生成する。更には、マンガンは、本発明で使用されるドーパントに比較して比較的安価であるために、このリチウムマンガン酸化物を比較的低コストで製造することを可能にする。

【0017】

上記に定義したように、ドーパント $[\text{A}]$ は、本発明のリチウムマンガン酸化物化合物中でマンガンを置換するのに使用され、リチウムイオンに代わるのには使用されない。それゆえ、可逆容量は、本発明の化合物で最大化される。本発明での使用するドーパントは、カチオン性である金属又は非金属を例示できる。これらのドーパントは、一般に、 2.05 以下のボーリングの電気陰性度を持つマンガン以外の元素又は Mo とすることができる。好ましくは、これらのドーパントは、 Li 、 Ni 、 Cr 、 Co 、 Al 、 Ti 、 Zr 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、及び Ba から選ばれる2以上である。

【0018】

本発明によれば、リチウムマンガン酸化物化合物に使用されるドーパントの少なくとも一つは、好ましくはチタン又はジルコニウムである。チタン又はジルコニウムのドーパントとしての存在は、本発明のリチウムマンガン酸化物に大きな構造安定性を付与することが見出されている。チタン、ジルコニウム、又はこれらの組み合わせに加えて、このリチウムマンガン酸化物化合物は、ドーパント [A] に所望の平均酸化状態Nを付与するには、通常、1価ドーパント（例えば、Li）及び／又は2価ドーパント（例えば、Mg、Ca、Sr、Zn又はBa）を含む。

【0019】

本発明の一つの実施形態においては、このリチウムマンガン酸化物化合物は、式 $\text{LiMn}_{1-a}\text{A}^{1}_{a/2}\text{A}^{2}_{a/2}\text{O}_2$ と記述され得る。すなわち、ここでは $x=a$ であり、[A] x は $\text{A}^{1}_{a/2}\text{A}^{2}_{a/2}$ により置き換えられている。この実施形態においては、 A^1 は好ましくは、Ti、Zr、又はこれらの組み合わせであり、更に好ましくは、Tiである。加えて、 A^2 は好ましくは、Mg、Ca、Sr、Zn、Ba、又はこれらの組み合わせであり、更に好ましくは、Mgである。また、 $0 < a \leq 0.4$ であることも好ましい。

【0020】

本発明の第2の実施形態においては、リチウムマンガン酸化物化合物は、式 $\text{LiMn}_{1-b}\text{Ni}_c\text{A}^0_d\text{A}^1_e\text{A}^2_f\text{O}_2$ を有することができる。式中、 A^0 はCr、Co、又はこれらの組み合わせであり、 A^1 はTi、Zr、又はこれらの組み合わせであり、 A^2 はMg、Ca、Sr、Zn、Ba、又はこれらの組み合わせであり、 $b=c+d+e+f$ であり、 $0.1 \leq b < 0.5$ であり、 $0.1 \leq c \leq 0.3$ であり、 $0 \leq d \leq 0.4$ であり、 $0 \leq e \leq 0.2$ であり、そして $0 \leq f \leq 0.2$ である。好ましくは、 $0.1 \leq b \leq 0.4$ であり、 $0.1 \leq c \leq 0.3$ であり、 $0 \leq d < 0.4$ であり、 $0 \leq e \leq 0.2$ であり、そして $0 \leq f \leq 0.2$ である。この実施形態においては、 A^0 は好ましくはCrであり、 A^1 は好ましくはTiであり、そして A^2 は好ましくはMgである。言い換えれば、好ましくは式は、 $\text{LiMn}_{1-b}\text{Ni}_c\text{Cr}_d\text{Ti}_e\text{Mg}_f\text{O}_2$ である。

【0021】

リチウム、マンガン及び[A]を含む化学量論的量の原料化合物を混合して、上述の式 $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ に所望のモル比を与えることにより、本発明のリチウムマンガン酸化物化合物は製造され得る。原料化合物（原材料）は、純粋な元素とすることができるが、通常、酸化物又はこれらの塩等の元素を含有する化合物である。例えば、原料化合物は、通常、水和又は無水の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物又はフッ化物であるが、得られるリチウムマンガン酸化物化合物に元素欠陥を生じさせない、いかなる他の好適な原料化合物とすることもできる。加えて、リチウムマンガン酸化物化合物用の元素は、各々別々の原料化合物から供給されるか、又はこの元素の少なくとも2つは、同一の原料化合物から供給されることができる。加えて、原料化合物は、いかなる所望の順序でも混合され得る。

【0022】

本発明により使用される特定の原料化合物は、原料化合物のコスト、分散性、反応性及び副生物を含む多数の因子に依存する。特に、酸化物、水酸化物及び炭酸塩は、副生物を除去するために付加的な設備を必要としないため、いくつかの場合においては好ましいが、除去しなければならない副生物を生じる硝酸塩、硫酸塩、塩化物及びフッ化物よりも反応性が低いかもしれない。例えば、リチウムとマンガンを供給するために Li_2CO_3 、 LiOH 、及び MnO_2 と、ドーパントを供給するために種々の原料化合物、（例えば、 TiO_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、及び $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ）とを使用して、本発明のリチウムマンガン酸化物化合物を製造することができる。

【0023】

リチウムマンガン酸化物化合物は、好ましくは固相反応により製造されるが、ゾルーゲルタイプの反応等の湿式化学を単独又は固相反応と組み合わせて用いて原材料を反応させることが有利とすることができる。例えば、マンガンとドーパント[A]を含む原料化合物を水等の溶媒中の溶液として製造し、マンガンとドーパント[A]を水酸化物等の緊密（*intimately*）に混合された化合物として溶液から沈殿させることができる。次に、この混合された化合物をリチ

ウム原料化合物とブレンドすることができる。他の原料化合物の溶液中に原料化合物を懸濁し、得られたスラリーをスプレー乾燥して、緊密な混合物を得ることにより、反応混合物を製造することもできる。通常、反応方法の選択は、使用する原材料と所望の最終生成物に依って変わる。

【0024】

製造したならば混合物を反応して、本発明のドーピングされたりチウムマンガノ酸化物を形成することができる。好ましくは、混合物を700℃を超える温度、好ましくは、800～1000℃で、この化合物を単一相で生成するのに十分な時間焼成することにより混合物を反応する。一般的に、この混合物は、合計で約4～約48時間、一以上の焼成ステップで焼成され、少なくとも一つの焼成ステップは700℃を超える温度で行われる。この混合物は、酸素含有雰囲気中で焼成できるが、この化合物を生成するのに追加の酸素が必要である。好ましくは、混合物は、不活性（例えば、アルゴン）雰囲気中で焼成される。例えば、ロータリーか焼炉、固定炉及びトンネル炉を含むいかなる好適な装置もこの化合物を焼成するのに使用することができる。次に、得られた化合物は、ゆっくりした冷却速度（例えば、約5℃/分未満）又は急速な冷却速度（例えば、約、8℃/分以上）を用いて室温迄冷却される。好ましくは、得られた化合物は、約8～約140℃/分の速度で冷却される。

【0025】

上述の本発明の $LiMn_{1-x}[A]_xO_2$ 化合物の製造方法に加えて、本発明の化合物をイオン交換により製造することができる。特に、リチウムの代りにナトリウム又はカリウム等のアルカリ金属を用いて、化合物を上述の方法で製造することができ、得られた化合物（ $NaMn_{1-x}[A]_xO_2$ 又は $KMn_{1-x}[A]_xO_2$ ）を Li^+ イオン含有溶液中でリチウムとイオン交換して、 $LiMn_{1-x}[A]_xO_2$ を得ることができる。

【0026】

本発明の化合物は、リチウム電池又はリチウムイオン電池用の電気化学セル中で活性カソード材料として使用され得る。通常、これらの化合物は炭素質材料及びバインダーポリマーと組み合わせられて、電気化学セル用のカソードを形成する

。リチウム電池又はリチウムイオン電池の負極は、リチウム金属又は合金、又はリチウム金属に対して約0.0V～0.7Vの電気化学ポテンシャルで可逆的にリチウム化及び脱リチウム化することが可能な、いかなる材料とすることもできる。負極材料としては、H、B、Si、及びSnを含有する炭素質材料、スズ酸化物、スズ-ケイ素酸化物、及び複合スズ合金等が挙げられる。負極は、電子絶縁性のセパレーターを用いてセル中で正極材料から分離される。この電気化学セルは電解質を更に含む。この電解質は、非水性（non-aqueous）の液体、ゲル又は固体とすることができ、好ましくはリチウム塩、例えばLiPF₆を含む。

【0027】

本発明のリチウムマンガン酸化物化合物を正極材料として用いる電気化学セルは、セルラーホン、カムコーダー（camcorder）及びラップトップコンピューター等の携帯用電子機器、及び電気自動車及びハイブリッド電気自動車用等の大電力用途での使用に組み合わせて使用され得る。

【0028】

本発明は、上述の化合物の脱リチウム化の形を更に含む。特に、本発明のリチウムマンガン酸化物化合物は、電池の充放電サイクル時にリチウムイオンの容易な拡散を可能にする。式単位当たりz個のLiが式単位当たり電気化学的に取り出されるこれらのリチウムマンガン酸化物に対する放電サイクルにおいては、このリチウムマンガン酸化物は、式 $\text{Li}_{1-z}\text{Mn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ （式中、 $0 \leq z \leq 1$ ）をとる。

【0029】

本発明の上記の説明を読み、添付図面を見れば、当業者ならばこれらの変更及びバリエーションを行うことができることは理解される。これらの変更及びバリエーションは、特許請求の範囲の精神及び範囲に含まれる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 COIG1/00 COIG45/00 H01M4/48		Int. Appl. No. PCT/US 99/27511
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 COIG H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search phase of data base and, where practical search terms used		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indications, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 16, 1998 Columbus, Ohio, US; abstract no. 205207, A. IGAWA, S. TSURUOKA, M. YOSHIKAWA, K. MURANAKA, Y. KOMATSU, S. YAMAUCHI: "Secondary lithium batteries with lithium and magnesium containing oxide cathodes" XP002134145 abstract	1,11
A	& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 December 1998 (1998-12-31) & JP 10 241691 A (HITACHI LTD.), 11 September 1998 (1998-09-11) abstract --- -/--	12,13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "B" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 March 2000		Date of mailing of the international search report 07/04/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patatzen 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Siebel, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Int. Jonal Application No PCT/US 99/27511
Category	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 501 (C-556), 27 December 1988 (1988-12-27) & JP 63 210028 A (HITACHI MAXELL LTD), 31 August 1988 (1988-08-31) abstract -----	1-5, 12, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 99/27511

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 63210028 A	31-08-1988	JP 2082950 C	23-08-1996
		JP 7112929 B	06-12-1995

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB01 AB05 AC06

AE05

5H029 AJ14 AK03 AL02 AL06 AL11

AL12 AM00 AM01 AM07 AM16

CJ02 CJ08 CJ15 HJ02 HJ14

5H050 AA19 BA16 BA17 CA09 CB02

CB07 CB11 CB12 GA02 GA10

GA16 HA02 HA14

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成15年6月17日(2003. 6. 17)

【公表番号】特表2002-530260(P2002-530260A)

【公表日】平成14年9月17日(2002. 9. 17)

【年通号数】

【出願番号】特願2000-583813(P2000-583813)

【国際特許分類第7版】

C01G 45/00

H01M 4/02

4/58

10/40

【F I】

C01G 45/00

H01M 4/02 C

4/58

10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成15年1月7日(2003. 1. 7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

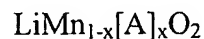
【0029】

本発明の上記の説明を読み、添付図面を見れば、当業者ならばこれらの変更及びバリエーションを行うことができることは理解される。

JP Patent Kohyo 2002-530260

[Claim 1]

A compound represented by the formula:



(where $0 < x < 0.5$, [A] is a combination of two or more dopants, and the average oxidation state N of said dopant combination [A] satisfies $+2.8 \leq N \leq +3.2$).

[Claim 12]

A method of preparing a compound having the formula $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$ (where $0 < x < 0.5$, [A] is a combination of two or more dopants, and the average oxidation state N of said dopant combination [A] satisfies $+2.8 \leq N \leq +3.2$), said method comprising the steps of:

mixing together source compounds containing lithium, manganese and [A] in the respective amounts corresponding to said formula $\text{LiMn}_{1-x}[\text{A}]_x\text{O}_2$, and

firing the mixture of source compounds at a temperature greater than 700°C.

THIS PAGE BLANK (USPTO)